

УДК 552.574: 546.65

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЗДНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ УГЛЯХ СЕВЕРНОЙ АЗИИ (СИБИРЬ, СЕВЕРНЫЙ КИТАЙ, МОНГОЛИЯ, КАЗАХСТАН)

Арбузов Сергей Иванович¹,

siarbuzov@mail.ru

Ильенок Сергей Сергеевич¹,

ilenokss@rambler.ru

Машенькин Валерий Семенович²,

mashenikin@mail.ru

Сунь Юйчжуан³,

sun_yz@hotmail.com

Жао Цунлянь³,

cunliang909@163.com

Блохин Максим Геннадьевич⁴,

blokhin@fegi.ru

Иванов Владимир Викторович⁴,

d159327@yandex.ru

Зарубина Наталья Владимировна⁴,

zarubina@fegi.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Отдел горных проектов Чингис Хан Банка,
Монголия, 14251, г. Улан-Батор, пр. Чингиса, 15.

³ Совместный инновационный центр угольной эксплуатации Хэбэя Хэбэйского инженерного университета,
КНР, 056038, г. Ханьдань, ул. Гуанминнан, 199.

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения условий концентрирования редкоземельных элементов в углях, разработки моделей формирования и выявления критериев прогнозирования редкометалльного оруденения в угленосных отложениях.

Цель работы: изучить содержание, закономерности распределения и условия накопления РЗЭ в углях различных месторождений и бассейнов Северной Азии; оценить основные факторы, определяющие концентрирование РЗЭ в углях.

Методы исследования: опробование угольных пластов, месторождений и бассейнов, сформировавшихся в разных геолого-геохимических обстановках; аналитические исследования методом ИНАА, ICP-MS; обработка результатов методами математической статистики.

Результаты. Угли северной Азии характеризуются близкими к угольному кларку содержаниями РЗЭ. Более высокие уровни накопления лантаноидов характерны для каменных углей северного Китая, месторождений Хотгор и Хуренгол в Восточной Монголии и Курайского месторождения на юге Сибири. В пределах отдельных бассейнов при околофоновом среднем содержании РЗЭ установлены отдельные угольные пласты или участки пластов, обогащенные лантаноидами. Накопление РЗЭ в угольных пластах обусловлено особенностями состава области питания древнего бассейна торфонакопления, проявлением субсинхронного торфонакопления вулканизма, особенностями гидрогеохимии региона. Эпигенетические процессы приводят к перераспределению РЗЭ, не влияя существенно на их содержание в месторождениях и угольных пластах. Формирование аномалий и комплексных редкометалльных руд обусловлено наличием среди подстилающих отложений специализированных массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, или, чаще всего, проявлением субсинхронного угленакопления вулканизма щелочного или кислого состава. Преобразование палеопеплов в условиях агрессивной среды торфяника приводит к выносу и переотложению РЗЭ вблизи тонштейнов с формированием контрастных аномалий. В ряде случаев эти комплексные аномалии могут представлять промышленный интерес.

Ключевые слова:

Уголь, Северная Азия, редкоземельные элементы, среднее содержание, закономерности распределения, условия накопления.

Введение

Редкоземельные элементы играют важную роль в экономике минерального сырья. Помимо традиционных сырьевых источников лантаноидов в качестве потенциально перспективных рассматриваются и угли [1–7].

Первые сведения об аномальных содержаниях группы редких земель в углях опубликованы в 1933 году В.М. Гольдшмидтом и К. Петерсом [8], определивших содержание четных лантаноидов в пробе золы низкосольного (1,5 %) угля Силезского бассейна. После публикации в 1991 году В.В. Серединым [1] данных о редкоземельной минерализации в углях Павловского месторождения (Приморье), а впоследствии – серии работ по аномально редкоземельным углям в других месторождениях [2, 4–7, 9–16], интерес к лантаноидам в угольных месторождениях существенно возрос. В настоящее время выполнена оценка содержания лантаноидов в углях США, Китая и ряде других стран, рассчитано среднее содержание всех индивидуальных редкоземельных элементов в углях мира [17]. На ряде месторождений проведены всесторонние геохимические исследования. Наиболее полное обобщение этих данных приведено в монографии [18]. Детальная характеристика аномальных редкоземельных углей дана в работе [4].

Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в изучении геохимии лантаноидов, не решен целый ряд вопросов, касающихся условий накопления, миграции и фракционирования лантаноидов в углях, форм их нахождения, факторов, контролирующих формирование редкоземельных металлоносных углей.

Настоящая работа посвящена обобщению многочисленных оригинальных данных по геохимии позднепалеозойских углей Северной Азии, полученных авторами в процессе комплексных геохимических исследований на территории этого обширного региона.

Характеристика объекта исследований

Исследование геохимии редкоземельных элементов в позднепалеозойских углях выполнено на территории азиатской части Российской Федерации, Монголии, Северного Китая (северо-восточные, северо-западные и северные территории) и Казахстана (рис. 1). Выбор объектов изучения определялся задачами исследований, такими как оценка среднего содержания лантаноидов в углях, изучение закономерностей их накопления в угленосных отложениях, оценка влияния различных факторов геологической среды на концентрирование лантаноидов в углях и золах углей, изучение условий концентрирования и фракционирования индивидуальных редкоземельных элементов в геологических процессах, а также определение форм их нахождения в углях разной степени углефикации.

Изучены угольные месторождения Сибири, представленные 5 угольными бассейнами и одним самостоятельным месторождением. В двух бассейнах: Кузнецком и Минусинском, выполнены наиболее детальные геолого-геохимические исследования. В меньшей степени изучены Горловский, Тунгусский и Таймырский бассейны, но и они охарактеризованы достаточно представительными материалами. Общее число изученных проб угля в Сибирском регионе составляет 2339 шт. Сибирский регион представлен каменными углями всех марок вплоть до антрацитов и суперантрацитов. Здесь также установлены развитые по углям контактово-метаморфические графитовые породы.

Впервые представительные геохимические исследования выполнены на территории Монголии. Всего изучено 8 месторождений карбонового и пермского возраста, представленных 240 пробами угля. Своеобразная минерализация и геохимия региона, активная магматическая и вулканическая деятельность сказались и на геохимических особенностях угольных месторождений Монголии.

В Китае угли карбон-пермского возраста представлены в основном на северных территориях. Здесь изучено 5 месторождений, в том числе детально опробованы месторождения Нингву и Джунгар. В северо-западном Китае изучено одно месторождение. Полученная информация достаточно представительна. Общее количество проб угля, отобранных на 6 изученных месторождениях северного Китая, составляет 2355.

Небольшой массив данных получен по угленосным отложениям Казахстана. Они представлены углями Экибастузского и Карагандинского бассейнов карбонового возраста. Коллекция проб из месторождений Казахстана предоставлена С.Ю. Калинин, А.Я. Пшеничкиным и С.В. Азаровой.

В исследуемой коллекции проб по территории Северной Азии представлены основные типы углей, образовавшихся в различных геотектонических режимах и фациальных обстановках. Марочный состав изменяется от длиннопламенных углей до антрацитов.

Методика исследований

Основой для написания статьи являются результаты количественного анализа редкоземельных элементов более чем в 4973 пробах угля и свыше 500 пробах углевмещающих пород различных месторождений. Опробование угольных пластов выполнялось бороздовым методом с дифференцированным отбором проб на угледобывающих предприятиях в разрезах и шахтах, в естественных обнажениях, а также по керну скважин. Длина интервала опробования выбиралась в зависимости от мощности и сложности строения пласта и изменялась в среднем от 0,15 до 2,0 м. Отдельно изучали маломощные угольные пачки, разделенные породными прослоями, сами породные прослои, класти-

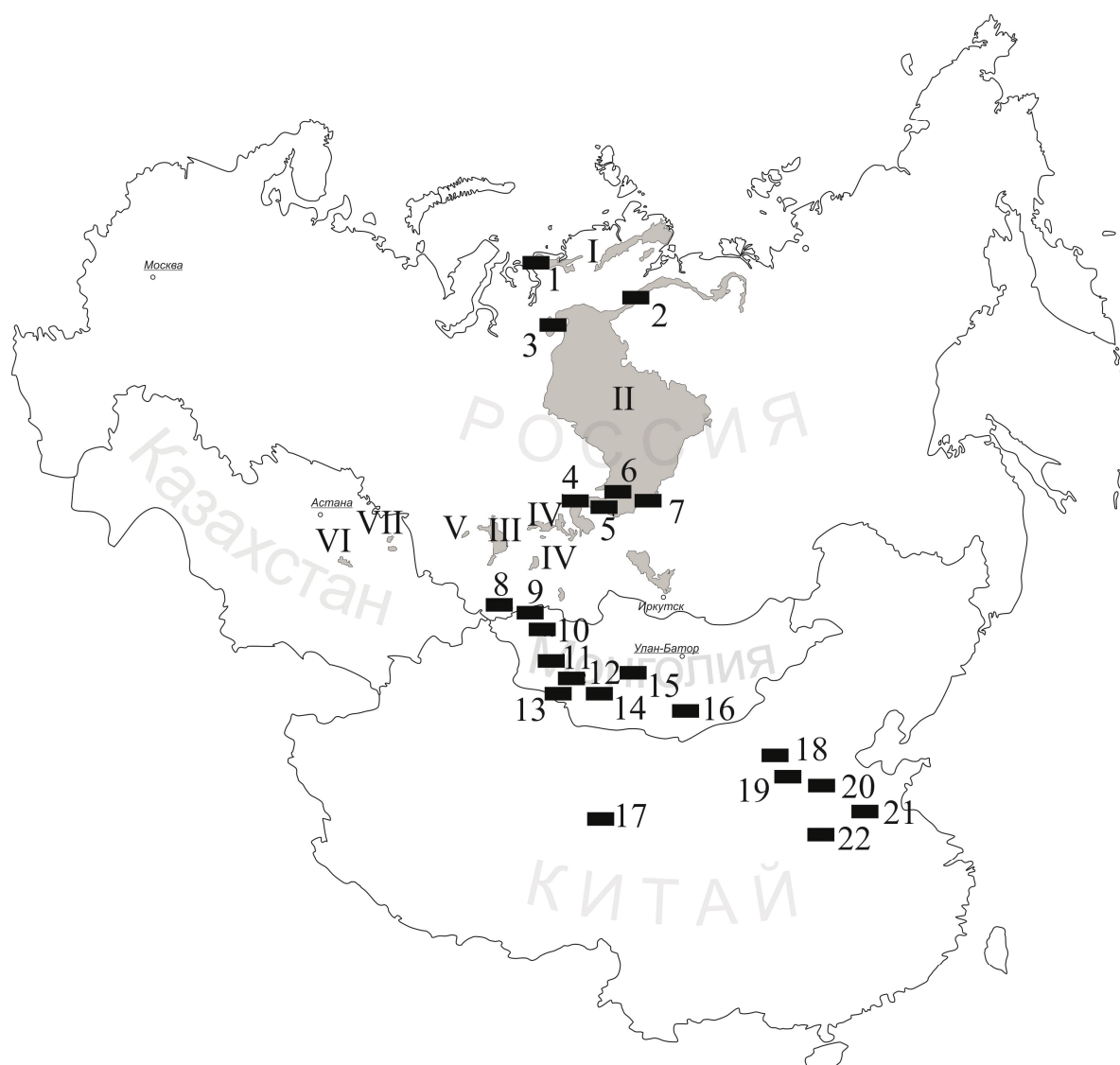


Рис. 1. Размещение изученных позднепалеозойских угольных бассейнов и месторождений на территории Северной Азии. Бассейны: I – Таймырский; II – Тунгусский; III – Кузнецкий; IV – Минусинский; V – Горловский; VI – Карагандинский; VII – Экибастузский. Месторождения: 1 – Сарадысайское; 2 – Каякское; 3 – Кайерканское; 4 – Кокуйское; 5 – Гавриловское; 6 – Кодинское; 7 – Жеронское; 8 – Курайское; 9 – Нурс Хотгор; 10 – Хаар Тарвагатай; 11 – Хундлун; 12 – Хуренгол; 13 – Маньт; 14 – Зээгт; 15 – Увур-Чулуут; 16 – Таван-Толгой; 17 – Шихьюгоу; 18 – Джунгар; 19 – Нингву; 20 – Ханхин; 21 – Яншоу; 22 – Сонгшан

Fig. 1. Locations of the studied Late Paleozoic coal basins and deposits in northern Asia. Basins: I – Taymyrsky; II – Tungusky; III – Kuznetsky; IV – Minusinsky; V – Gorlovsky; VI – Karagandinsky; VII – Ekibastus. Deposits: 1 – Saradysaiskoe; 2 – Kayakskoe; 3 – Kayerkansko; 4 – Kokuyskoe; 5 – Gavrilovskoe; 6 – Kodinskoe; 7 – Zheronskoe; 8 – Kurayskoe; 9 – Nurs Khotgor; 10 – Khaar Tarvagatay; 11 – Khundlun; 12 – Khurengol; 13 – Mant; 14 – Zeegt; 15 – Uvur-Chuluut; 16 – Tavan-Tolgoi; 17 – Shikhuigou; 18 – Jungar; 19 – Ningwu; 20 – Hanxing; 21 – Yanzhou; 22 – Songshan

ческие «дайки», сульфидные включения, карбонатные конкреции и другие минеральные образования. В отдельных сечениях выполнялась детализация разреза с интервалом отбора проб 0,5–10 см. Изменчивость содержания редкоземельных элементов по латерали оценивалась на основании сети разрезов по пласту.

Определение содержания La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu во всех пробах, отобранных на террито-

рии Российской Федерации, Казахстана и Монголии, выполнено инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА) непосредственно в угле без предварительного концентрирования с целью избежать потерь некоторого количества металла при озолении. Одновременно их содержание определялось и в золе угля. Лабораторное определение РЗЭ в углях, золах углей и породах производилось в Ядерно-геохимической лаборатории ка-

федры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ЯГЛ ТПУ) (исполнитель – А.Ф. Судыко). Облучение проб нейтронами выполнено на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Научно-исследовательского института ядерной физики ТПУ. Для определения содержания использовали метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) из навески 200 мг для угля и 100 мг для золы угля и углевещающих пород. Пределы обнаружения индивидуальных РЗЭ в углях методом ИНАА – от 0,01 г/т (Sm, Eu, Yb, Lu) до 0,05 г/т (Ce, Tb). Для части проб выполнено параллельное определение полного комплекса РЗЭ в угле и золе угля масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в аналитическом центре Дальневосточного геологического института, г. Владивосток (аналитик – Е.В. Еловский) и в химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск (исполнитель – Н.В. Федюнина). Все лаборатории аккредитованы. Анализ лантаноидов методом ICP-MS выполнен в соответствии с ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008). Сходимость результатов различных методов анализа удовлетворительная (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение результатов определения содержания лантаноидов методами ICP-MS и INAA

Table 1. Comparison of the lanthanides determination results by ICP-MS and INAA methods

Элементы Elements	Дв-9-02		Дв-10-02		Дв-18-02	
	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA
La	1,3	1,7	18,2	19,5	52,7	64,0
Ce	2,5	3,2	34,8	47,8	110,7	116,1
Sm	0,27	0,39	1,60	2,1	8,0	11,9
Eu	0,066	0,12	0,23	0,40	1,0	1,5
Tb	0,063	0,10	0,15	0,15	0,47	0,39
Yb	0,37	0,45	0,45	0,48	0,35	0,48
Lu	0,061	0,10	0,063	0,09	0,045	0,079

Таблица 2. Определение РЗЭ в стандартных образцах

Table 2. Determination of REEs in CRMs

Элементы Elements	Стандартный образец/CRM					
	JG-3		БИЛ-1/BIЛ-1		ЗУК-2/ZUK-2	
	1	2	1	2	1	2
La	20,6±2,2	19,4±1,4	45±6	43,2±0,8	20±2	20,8±0,6
Ce	40,3±4,8	41,1±2,2	80±5	71,1±3,6	37±5	39,5±1,9
Nd	17,2±1,8	15,3±2,8	39±5	38,4±2,2	17±1	19,7±0,8
Eu	0,90±0,08	0,91±0,02	1,4±0,2	1,35±0,04	(0,8±0,2)	0,69±0,02
Sm	3,39±0,44	3,30±0,08	7±1	7,0±0,2	3,2±0,2	3,28±0,11
Tb	0,46±0,05	0,44±0,01	0,9±0,1	0,89±0,06	0,45±0,06	0,46±0,04
Yb	1,77±0,35	1,56±0,06	2,9±0,4	2,68±0,10	1,5±0,2	1,64±0,09
Lu	0,26±0,05	0,26±0,01	0,40±0,05	0,40±0,01	0,26±0,02	0,26±0,01

Примечание: 1 – паспортные данные; 2 – результаты ИНАА; в скобках – предварительные данные; JG-3 – гранодиорит; БИЛ-1 – ил оз. Байкал; ЗУК-2 – зола угля Канско-Ачинского бассейна.

Note: 1 are the certified data; 2 are the results of the INAA; Preliminary data are in brackets. JG-3 are the granodiorite; BIL-1 is the silt of the Baikal Lake; ZUK-2 is the ash of the Kansk-Achinsk coal.

Для контроля выполняли параллельное определение РЗЭ в углях и золах углей, с соответствующими пересчетами содержаний в золе на уголь и наоборот. Качество нейтронно-активационного анализа контролировалось по различным стандартам золы угля и горных пород, в том числе по стандарту ЗУК-2 (зола угля Канско-Ачинского бассейна) (табл. 2).

Образцы углей из месторождений Китайской Народной Республики отбирались штучным способом и по керну скважин. Штуф вырезался в форме куба с размером стороны 10 см. Пробы вырезались из массива по фронту горных выработок в соответствии с китайским стандартом GB482–2008. Пробы керна отбирались из кернохранилищ эксплуатирующих месторождение компаний.

Все пробы северного Китая проанализированы масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Центральной лаборатории геологоразведки ресурсов провинции Хебей, Аналитической лаборатории Пекинского научно-исследовательского института по геологии урана и в Исследовательском центре Шаньдунского бюро Китайского металлурго-геологического управления. Для ICP-MS-анализа в КНР было применено микроволновое разложение проб: навески 200 мг с крупностью частиц меньше 40 мкм помещались в тефлоновые сосуды, после чего добавлялась смесь кислот с перекисью водорода в соотношении 2 мл HF (50 %): 5 мл HNO₃ (65 %): 2 мл H₂O₂ (30 %). Затем выполнялось разложение проб в течение 1 ч при 210 °С. Получаемый раствор количественно переносился в ФЕР-тефлоновую тару на 125 мл, наполненную 100 мл деионизированной воды (тип I).

Оценка среднего содержания индивидуальных лантаноидов в углях выполнялась путем последовательного усреднения данных. Средние содержания РЗЭ в угольных пластах рассчитывались как средневзвешенные по мощности интервалов опробования, в месторождениях – как средневзвешен-

ные по мощности пластов, а в бассейнах – как средневзвешенные по массе (ресурсам) угля в месторождениях [19].

Для углей Монголии и Казахстана оценки среднего для основных эпох угленакопления выполнены с меньшей достоверностью в связи с малой представительностью опробования бассейнов и месторождений. В связи с этим полученные данные следует рассматривать как предварительные.

Расчеты средних содержаний РЗЭ в углях северного Китая выполнены с применением методов математической статистики с определением закона распределения. Большой массив использованных данных позволяет считать полученные оценки средних содержаний достаточно представительными.

Выбранный комплекс аналитических методов позволяет с высокой надежностью оценить содержание, закономерности распределения и условия концентрирования редкоземельных элементов в углях.

Результаты исследований и их обсуждение

Содержание РЗЭ в угле и золе угля

Угли карбон-пермского возраста Северной Азии характеризуются содержаниями лантаноидов, сопоставимыми со средней оценкой для углей США и с угольным кларком (табл. 3), хотя и несколько выше их. Различие обусловлено двумя факторами: несколько более высокой средней зольностью изученных углей (18,1 %) по сравнению с углями США (13,1 %) и аномально повышенным содержанием редкоземельных элементов в углях северного Китая.

О влиянии зольности на содержание элементов в углях свидетельствует сравнение содержания РЗЭ в золах углей сопоставляемых регионов. В первом случае сумма 7 изученных лантаноидов составляет 308,6 г/т, во втором – 278,5 г/т. Кроме того, роль зольности подтверждается и результатами корреляционного анализа. Содержание РЗЭ в углях имеет значимую положительную корреляционную связь с зольностью.

Сказывается и влияние аномальных углей Китая на оценку среднего содержания РЗЭ в углях Северной Азии. Здесь сумма семи изученных РЗЭ в среднем составляет 109 г/т, а в месторождении Сонгшан достигает 207 г/т. Китайские угли в целом обогащены РЗЭ в сравнении с другими регионами мира. Рассчитанные средние содержания РЗЭ для углей карбон-пермского возраста Северной Азии значительно ниже, чем средние данные для всех углей Китая (табл. 3). По мнению китайских специалистов [20], высокие содержания РЗЭ в углях Китая связаны не только с повышенной их зольностью, но и наличием в углях сингенетичных пепловых горизонтов щелочного состава, найденных в угольных пластах на юго-западе страны.

Отмечены значительные вариации содержания редкоземельных элементов в карбон-пермских углях Северной Азии. Сумма семи изученных во всех угольных месторождениях лантаноидов коле-

блется от 25,6 г/т (Карагандинский бассейн) до 207 г/т (месторождение Сонгшан) (табл. 1). Повышено содержание лантаноидов в углях месторождений Шихьюгоу, Хан-Хинг и Джунгар в Северном Китае (99–108 г/т). В Сибири аномальны угли Курайского месторождения (91 г/т). Среди месторождений Монголии наиболее богаты РЗЭ угли месторождения Нурст Хотгор (63,5 г/т) и высокозольные угли месторождения Хуренгол (74,2 г/т).

Это усредненная оценка. На отдельных участках содержание может существенно отличаться от средних данных. В Минусинском бассейне и в Кузбассе имеют место участки пластов с содержанием РЗЭ в золе угля до 0,1–0,3 % [9, 10]. Аномально редкоземельные угли карбон-пермского возраста на территории Северной Азии встречаются достаточно часто. Однако аномалии эти обычно не контрастны и, как правило, локальны, что не позволяет рассматривать их как самостоятельное сырье на лантаноиды. Впервые локальные аномалии РЗЭ в каменных углях выявлены и описаны в Черногорском месторождении Минусинского бассейна [23]. При исследовании германиеносных углей месторождения Ю.И. Горький выявил в отдельных пробах зола угля до 0,5 % La и 0,01 % Yb.

Закономерности распределения РЗЭ

Закономерности латерального распределения РЗЭ в углях достаточно сложно поддаются анализу. РЗЭ неравномерно распределены в углях как в целом по региону, так и в пределах отдельных бассейнов. Региональные закономерности выражены в обогащении в целом углей в районах, геохимически специализированных на РЗЭ. К таковым можно отнести угольные месторождения Северного Китая, Восточной Монголии, Курайское месторождение и Минусинский бассейн в Сибири.

В пределах бассейнов и месторождений латеральная изменчивость проявлена менее отчетливо. Так, в Кузбассе сумма РЗЭ в углях разных геолого-экономических районов различается в 2–5 раз. При этом природа таких различий связана с разными стратиграфическими уровнями изученных угленосных районов [9]. Исследование в пределах отдельного угольного пласта на юге Кузбасса показало, что на достаточно значительном расстоянии содержание изменяется слабо, увеличиваясь в целом с запада на восток.

Исследование латеральной изменчивости содержаний РЗЭ в углях в границах отдельных пластов в Минусинском бассейне показало отсутствие ярко выраженных закономерностей латерального распределения [10]. В то же время в золах углей содержания отчетливо снижаются от периферии месторождения к центру (рис. 2). Эти факты указывают на определенную роль водных растворов в накоплении РЗЭ в углях, влияние фактора петрофонда на их накопление. Подобные закономерности распределения характерны для многих, особенно для углефилльных, элементов [18].

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов в С-Р углях Северной Азии (Сибирь, Казахстан, Монголия, Северный Китай)

Table 3. Contents of rare earth elements in C-P coals of North Asia (Siberia, Kazakhstan, Mongolia, northern China)

Бассейн/ месторождение Coal basin/deposit	Количество проб Samples number	A ^d , %	Содержание элементов, г/т Content of elements, ppm							La/Yb
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Сибирь/Siberia										
Горловский/Gorlovsky	24	7,0	8,2±1,4	21,0±2,7	1,8±0,2	0,39±0,06	0,19±0,04	0,77±0,15	0,18±0,03	10,6
Кузнецкий/Kuznetsky	1394	13,5	12,3±0,6	24,7±0,9	2,6±0,1	0,64±0,03	0,43±0,03	1,30±0,05	0,34±0,06	9,5
Минусинский Minusinsky	648	16,4	13,2±2,0	29,0±5,8	2,1±0,3	0,62±0,10	0,45±0,08	1,18±0,16	0,34±0,09	11,2
Тунгусский/Tungusky	206	12,8	9,2±2,2	21,1±5,8	1,9±0,6	0,47±0,08	0,37±0,10	0,88±0,14	0,21±0,06	10,5
Таймырский/Taymyrsky	55	24,4	14,5±1,1	33,7±2,4	2,4±0,2	0,58±0,05	0,43±0,04	1,4±0,1	0,20±0,02	10,4
Курайское/Kurayskoe	12	25,2	38,2±7,5	44,1±7,9	4,8±0,7	1,5±0,2	0,75±0,11	2,0±0,3	0,5±0,1	19,1
Среднее/Average	2339	14,8	11,5±1,2	25,9±2,4	2,2±0,2	0,54±0,05	0,37±0,05	1,11±0,12	0,25±0,04	10,4
Казахстан/Kazakhstan										
Угли карбонового возраста/Coals of Carboniferous age										
Карагандинский Karagandinsky	5	13,5	6,0±1,0	15,2±3,2	2,0±0,4	0,63±0,12	0,41±0,10	1,1±0,3	0,22±0,03	5,5
Экибастузский/Ekibastus	44	36,9	12,3±0,7	29,6±2,1	2,9±0,2	0,80±0,04	0,56±0,04	2,1±0,2	0,37±0,03	5,9
Среднее/Average	49	25,2	9,2	22,4	2,5	0,72	0,49	1,6	0,30	5,7
Монголия/Mongolia										
Угли карбонового возраста/Coals of Carboniferous age										
Нурс Хотгор Nurs Khotgor	94	18,2	18,9±1,9	39,1±2,7	2,7±0,2	0,43±0,02	0,41±0,03	1,7±0,1	0,23±0,02	11,1
Хаар Тарвагатай Khaar Tarvagatai	10	18,7	13,1±1,0	36,2±2,9	3,6±0,3	0,49±0,03	0,37±0,03	1,3±0,1	0,23±0,03	10,1
Хундулун/Khundlun	8	9,4	8,1±1,7	26,1±5,7	1,8±0,2	0,34±0,04	0,23±0,03	0,58±0,06	0,097±0,010	14,0
Зээгт/Zeegt	10	12,5	5,1±1,0	15,4±3,5	0,68±0,13	0,18±0,03	0,12±0,02	0,44±0,07	0,075±0,013	11,6
Среднее/Average	122	14,7	11,3±3,0	29,2±5,4	2,2±0,6	0,36±0,07	0,028±0,07	1,0±0,3	0,16±0,04	11,3
Угли пермского возраста/Coals of Permian age										
Таван-Толгой Tavan-Tolgoi	10	9,8	5,5±0,5	12,8±1,0	1,0±0,1	0,17±0,01	0,11±0,01	0,46±0,04	0,065±0,006	12,0
Манть/Mant	16	20,2	12,4±1,3	29,8±2,6	2,7±0,2	0,61±0,05	0,51±0,04	1,4±0,1	0,20±0,02	8,9
Увур-Чулут/Uvur-Chulut	5	16,7	10,6±2,8	22,7±4,6	2,5±0,4	0,63±0,20	0,38±0,08	1,6±0,3	0,24±0,05	6,6
Хуренгол/Khurengol	87	38,7	21,9±1,2	46,0±2,5	3,4±0,2	0,65±0,05	0,40±0,02	1,6±0,1	0,23±0,01	13,7
Среднее/Average	118	21,4	12,6±3,4	27,8±7,0	2,4±0,5	0,52±0,12	0,35±0,09	1,3±0,3	0,18±0,04	9,7
Северо-западный Китай/Northwestern China										
Угли карбонового возраста/Coals of Carboniferous Age										
Шихьюгоу/Shihuigou	21	13,4	30,8	59,1	5,4	1,1	0,7	1,7	0,32	18,1
Северный Китай/Northern China										
Угли карбон-пермского возраста/Coals of Carboniferous-Permian age										
Хан-Хинг/Han-Xing	167	12,43	33,6	58,2	4,55	0,88	0,6	1,98	0,31	16,9
Джунгар/Jungar	1038	18,3	34,8	64,5	4,49	0,87	0,65	2,12	0,32	16,4
Нингву/Ningwu	1046	18,6	23,0	39,5	3,13	0,57	0,53	1,55	0,23	14,8
Сонгуан/Songshan	10	21,2	44,5	116,9	30,7	6,05	3,24	4,62	0,6	9,6
Яншоу/Yanzhou	73	23,5	21,2	37,1	3,3	0,7	0,4	1,2	0,2	19,6
Среднее/Average	2334	18,8	31,4	63,2	9,2	1,81	1,08	2,30	0,33	15,5
Среднее для С-Р Северной Азии Average for C-P North Asia	4983	18,1	16,8	33,6	2,8	0,63	0,43	1,4	0,2	12,0
Среднее для США ¹ Average for US ¹	>5000	13,1	12,0	21,0	1,7	0,40	0,3	0,95	0,14	12,6
Среднее для Китая ² Average for China ²	392	–	22,5	46,7	4,07	0,84	0,62	2,08	0,38	10,8
Угольный кларк ³ Clark for coals ³	8400	–	11,0	23,0	2,0	0,47	0,32	1,0	0,20	11,0
Кларк для земной коры ⁴ Clark for the Earth Crust ⁴	–	–	32,0	63,0	5,7	1,3	0,89	2,5	0,51	12,8

Примечание: – нет данных; 1 – по [21]; 2 – [20]; 3 – [17]; 4 – [22].

Notes: – no data; 1 – by [21]; 2 – [20]; 3 – [17]; 4 – [22].

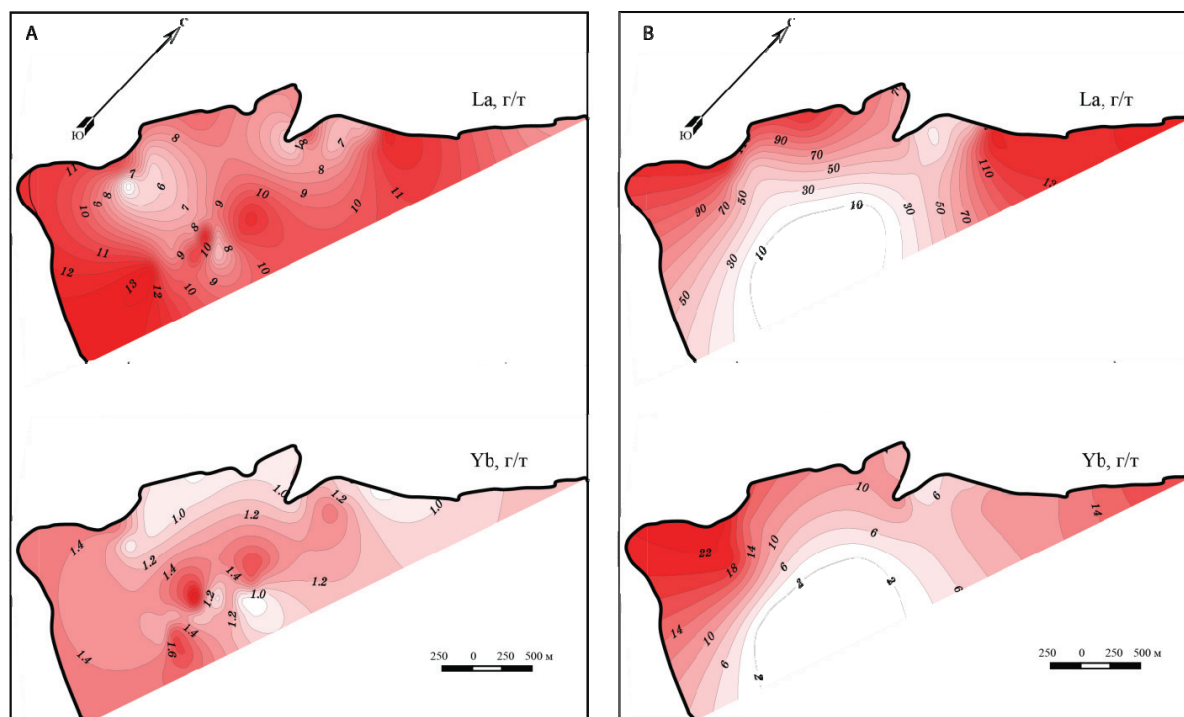


Рис. 2. Распределение лантана и иттербия в угле (А) и золе угля (В) пласта Двухаршинный Черногорского месторождения (Минусинский бассейн)

Fig. 2. Lanthanum (La) and ytterbium (Yb) distribution in coal (A) and coal ash (B) of the Dvukharshinny seam of the Chernogorskoye deposit (Minusinsky basin)

Вертикальная изменчивость при этом проявляется более ярко. В разрезе угленосной толщи Кузбасса и в Минусинском бассейне в пределах серий отмечено отчетливо выраженное увеличение содержания суммы РЗЭ от нижних свит к верхним [9, 10]. Лантан-иттербиевое отношение при этом также возрастает, указывая на преимущественно кластогенный механизм поступления РЗЭ в угли.

В пределах единичного угольного пласта распределение лантаноидов весьма разнородно и определяется ролью различных факторов, ответственных за накопление РЗЭ в углях. При отсутствии следов субсинхронного вулканизма в угольном пласте проявляется «закон Зильберминца», выраженный в накоплении наиболее высоких содержаний РЗЭ в верхней и нижней части угольного пласта в прикровельной и припочвенной зонах (рис. 3). В этих зонах отмечено резкое понижение лантан-иттербиевого отношения. Такой характер распределения указывает на участие в накоплении РЗЭ в углях водорастворимых форм лантаноидов.

В случае наличия в угольном пласте субсинхронного древнему торфонакоплению пеплового материала кислого или щелочного состава в разрезе пласта вблизи тонштейнов формируются ярко выраженные аномалии лантаноидов (рис. 4). Контрастность аномалий определяется составом пеплового материала, а их число – периодичностью древних извержений. На рис. 4 отмечены 2 аномалии, связанные с тонштейнами, и 2 приконтакто-

вые гидрогенные аномалии.

В других случаях при наложении различных факторов накопления распределение РЗЭ в колонке угольного пласта может быть весьма сложным.

Условия накопления РЗЭ в углях

Природа накопления РЗЭ в углях разнообразна. Всегда проявлена роль фактора петрофонда, обычно определяющего фоновые уровни их накопления. Одновременно в этом процессе участвует и гидрогеохимический фактор, с которым связано поступление водорастворимых форм лантаноидов, обуславливающих накопление повышенных их концентраций на периферии месторождений, в приконтактных зонах угольных пластов. Важнейшим фактором накопления является также проявление субсинхронного вулканизма, приводящего нередко к формированию в каменных углях комплексных редкометалльных аномалий [6, 10, 11, 20]. В редких случаях аномалии РЗЭ в каменных углях могут быть связаны с гидротермальными процессами [20].

В.В. Середин [24] на основе нормирования содержаний РЗЭ в углях к средним данным для углей США и к NASC (стандарт североамериканских сланцев) выделил четыре основных типа распределения РЗЭ в углях: N, L, M и H. В дальнейшем методика была несколько модифицирована путем нормирования содержаний элементов в углях к их кларку в верхней континентальной зем-

ной коре [4]. Эта классификация широко используется в настоящее время, так как позволяет в первом приближении оценить природу накопления лантаноидов в углях. Предполагается, что угли с N- и L- типами распределения формируются при привносе большей части РЗЭ с терригенным материалом, а угли с M- и H-типами распределения – при поступлении основной части РЗЭ с водными растворами.

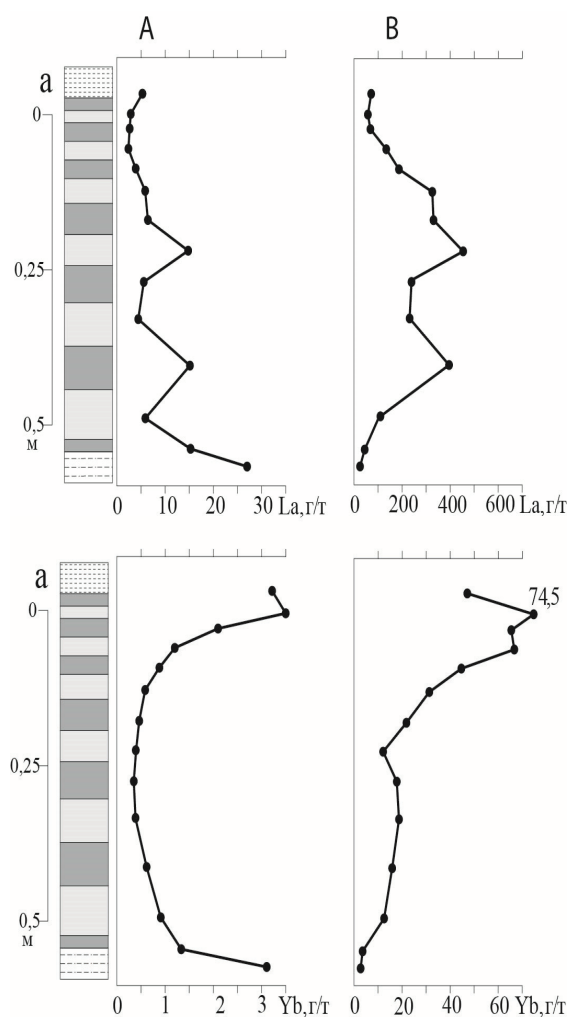


Рис. 3. Распределение лантана и иттербия в угле (А) и золе (В) в разрезе пласта I (Сибиргинское месторождение, Кузбасс)

Fig. 3. Distribution of lanthanum (La) and ytterbium (Yb) in coal (A) and coal ash (B) by the vertical sections of the coal seam I of the Sibirginskoe deposit (Kuzbass)

Для карбон-пермских углей Северной Азии установлены все четыре типа распределения РЗЭ, как в чистом виде, так и смешанные. Генетический смысл, заложенный в эти модели, основан на представлениях о формах миграции РЗЭ и на различной подвижности тяжелых и легких лантаноидов в зоне гипергенеза. Следует с осторожностью относиться к интерпретации этих данных для каменных углей, так как в процессе углеобразования происходит внутрипластовая миграция значитель-

ных масс избыточной влаги, температуры достигают 200 °С и более, а сами пластовые воды насыщаются органическим веществом и углекислотой. В совокупности эти факторы благоприятствуют миграции лантаноидов и, следовательно, могут привести к существенному перераспределению и даже выносу их за пределы угольного пласта.

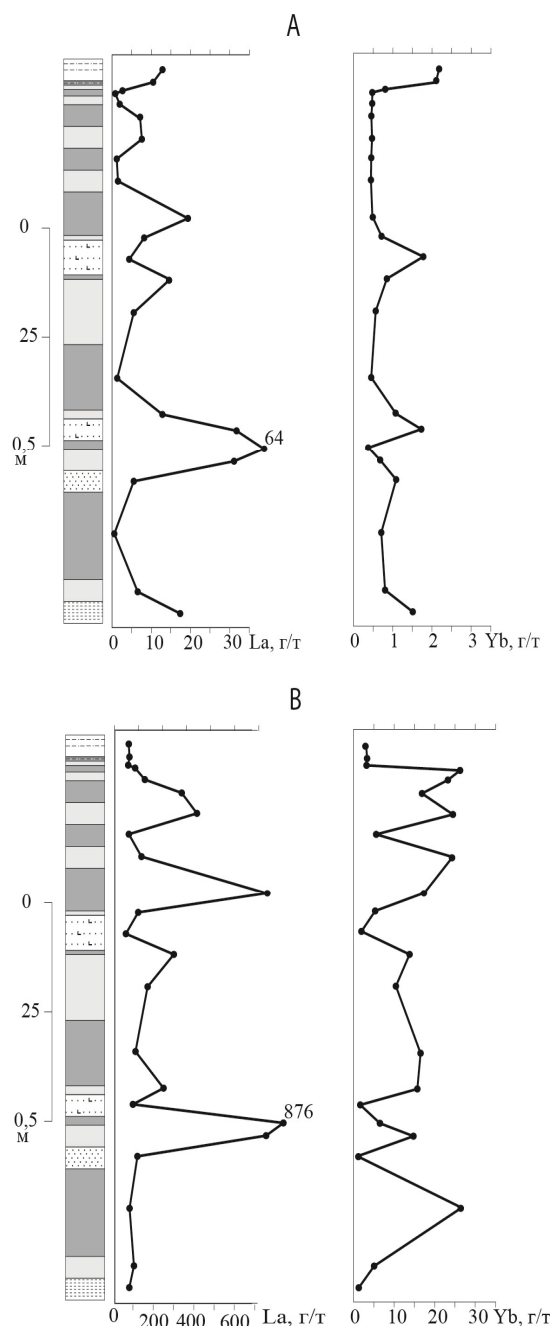


Рис. 4. Распределение лантана и иттербия в угле (А) и в золе (В) в разрезе пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение, Минусинский бассейн)

Fig. 4. Distribution of lanthanum (La) and ytterbium (Yb) in coal (A) and coal ash (B) by the vertical sections of the coal seam Dvukharshinnyy of the Chernogorskoe deposit (Minusinskiy basin)

На сложные процессы распределения РЗЭ в углях указывают результаты детальных геохимических исследований колонки угольного пласта. С этой целью были изучены угольные пласты однородного строения и пласты с партингами, в том числе с горизонтами тонштейнов. В разрезе сравнительно маломощного пласта Двухаршинный (1,1 м) Минусинского бассейна с двумя тонштейнами исследования показали наличие сразу нескольких типов распределения РЗЭ (рис. 5).

Из этих данных следует, что современное распределение РЗЭ слабо отражает механизм исходного их накопления в углях. Здесь сказываются процессы перераспределения, обусловленные интенсивным преобразованием палеоторфяника в бурый, а затем в каменный уголь. Тем не менее, детальное исследование угольных пластов позволяет выделить и оценить роль основных факторов накопления РЗЭ в углях.

Факторы, контролирующие накопление РЗЭ в углях

Фактор петрофонда, как правило, имеет значение для всех угольных месторождений и определяет геохимический фон РЗЭ в углях. Угольные месторождения, залегающие вблизи массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, также обогащены ими. Доказательством сингенетичного накопления лантаноидов в связи с фактором петрофонда могут быть факты наличия аномалий в современных торфяниках, залегающих вблизи массивов

горных пород, обогащенных РЗЭ. Имеются немногочисленные данные об аномальном накоплении лантаноидов в современных торфяниках. Показательны результаты финских исследователей, изучивших 399 образцов торфа из 26 болот Финляндии, залегающих на гранитах и архейских сланцах [25]. Полученные данные показывают отчетливо выраженную связь содержания лантаноидов с составом подстилающих пород. Наиболее высокие концентрации изученных редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y) установлены в торфах, залегающих на гранитах рапакиви, наименьшие – на архейских гнейсах. При этом максимумы концентраций тяготеют к основанию торфяной залежи. Сумма изученных лантаноидов в золе торфа, залегающего на гранитах рапакиви, в среднем составляет 1288 г/т при частных значениях для индивидуальных лантаноидов, достигающих для La – 1268 г/т, Ce – 2598 г/т, Pr – 294 г/т, Nd – 1766 г/т, Sm – 401 г/т, Y – 3465 г/т. Эти значения существенно превышают содержания РЗЭ в подстилающих породах, что указывает на избирательное накопление РЗЭ органическим веществом торфа.

Этим фактором можно объяснить в целом повышенный фон РЗЭ в углях северного Китая, в месторождениях восточной Монголии, Курайского месторождения на юге Сибири. Все они имеют пространственную связь с доугольными редкометалльными щелочными гранитоидами. Согласно данным исследования углей Северного Китая [26], со-

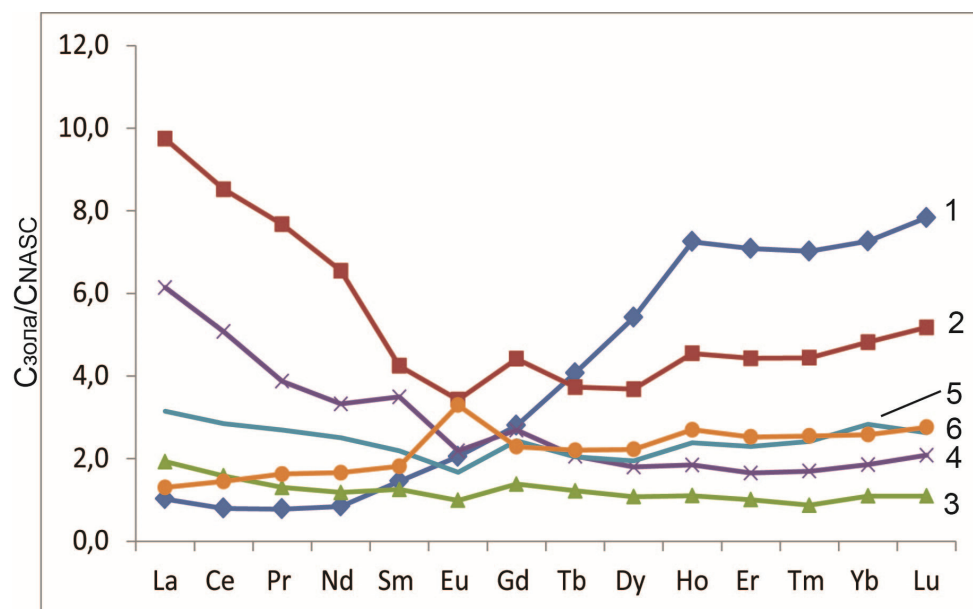


Рис. 5. Нормированные кривые распределения РЗЭ в золе угля пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение, Минусинский бассейн). Нормировано на НАСК. 1 – верхняя часть пласта (2,5 см от кровли); 2 – верхняя часть пласта (3–15 см от кровли); 3 – уголь над тонштейном; 4 – уголь под тонштейном; 5 – средняя часть пласта (48 см от кровли); 6 – нижняя часть пласта (5 см от подошвы)

Fig. 5. Normalized curves of REEs distribution in coal ash of the Dvukharshinny seam of the Chernogorskoe deposit (Minusinskiy basin). Normalized to NASC. 1 is the upper layer (2,5 cm from the top); 2 is the upper part of the seam (3–15 cm from the top); 3 is the coal over tonstein; 4 is the coal under tonstein; 5 is the middle part of the seam (48 cm from the top); 6 is the lower seam portion (5 cm from the base)

держание РЗЭ в месторождениях отчетливо связано с расстоянием до источника питания бассейна угленакпления.

Фактор синхронного вулканизма. На фоне рядовых или повышенных содержаний РЗЭ в углях в угольных пластах могут возникать контрастные аномалии, связанные с выпадением синхронного с формированием палеоторфяника пеплового материала щелочного или, в меньшей степени, кислого состава. Эти вулканогенные продукты в процессе преобразования пепла в агрессивной среде торфяника впоследствии формируют достаточно контрастные аномалии в углях вблизи тонштейнов [10, 11, 14, 27] (рис. 4). Их вклад может быть весьма значителен. В отдельных случаях за счет них формируются редкометалльно-угольные месторождения [3–7, 12, 20, 28–30]. В карбон-пермских углях факты наличия пеплового материала установлены повсеместно, часто они представлены пеплами кислого или щелочного состава, что позволяет рассматривать субсинхронный вулканизм в качестве одного из ведущих факторов накопления РЗЭ в углях [11]. Согласно выводам китайских коллег [20], все значимые проявления РЗЭ в китайских углях связаны с субсинхронным вулканизмом.

Эпигенетические факторы. Под этими факторами в данном случае понимаем факты накопления в углях РЗЭ за счет внешнего источника после формирования угольного пласта и факты перераспределения РЗЭ в процессе углефикации. Согласно данным китайских исследователей [20], формирование сколько-нибудь значимых концентраций РЗЭ в каменных углях в связи с гидротермальными процессами не установлено. Отмечено уменьшение содержания Се, La, Eu и Lu при удалении от контакта с гранитами с проявленной гидротермальной минерализацией.

Гипергенное окисление каменных углей также не сопровождается сколько-нибудь значительными накоплениями РЗЭ. Из-за слабой подвижности этих элементов-гидролизатов в зоне гипергенеза отмечено возрастание их содержания в окисленных углях одновременно с ростом зольности [10, 11].

Угольный метаморфизм не приводит к сколько-нибудь значительным изменениям содержания РЗЭ в углях [11]. Лишь антрациты обеднены лантаноидами по сравнению с углями других марок. Кроме того, угольный метаморфизм приводит к значительным потерям отдельных, более подвижных в данных условиях, чем лантаноиды, элементов-примесей, что в ряде случаев обуславливает некоторое

увеличение содержания РЗЭ. Примером тому служит несколько более высокий угольный кларк для каменных углей по сравнению с бурыми [17].

Контактовый метаморфизм при внедрении Сыркашевского силла диабазовых порфиритов в угленосные отложения в Кузбассе также не сопровождается значимыми изменениями содержания РЗЭ [11]. Аналогичные результаты получены при исследовании углей, подвергшихся контактовому воздействию силлов и даек лампрофиров и сиенитовых порфиров в восточном Китае [31].

Следовательно, эпигенетические процессы преобразования каменных углей карбона-перми Северной Азии в массе не приводят к сколько-нибудь существенным изменениям содержания РЗЭ в углях.

Выводы

Угли Северной Азии характеризуются несколько повышенными, но близкими к угольному кларку содержаниями РЗЭ. Более высокие уровни накопления лантаноидов характерны для каменных углей Северного Китая, месторождений Хотгор и Хуренгол в Восточной Монголии и Курайского месторождения на юге Сибири. В пределах отдельных бассейнов при околофоновом среднем содержании РЗЭ установлены отдельные угольные пласты или участки угольных пластов, обогащенные лантаноидами.

Накопление РЗЭ в угольных пластах обусловлено особенностями состава области питания древнего бассейна торфонакопления, проявлением субсинхронного торфонакопления вулканизма, особенностями гидрогеохимии региона. Эпигенетические процессы приводят к перераспределению РЗЭ, не влияя существенно на их среднее содержание в месторождениях и угольных пластах.

Формирование аномалий и комплексных редкометалльных руд обусловлено наличием среди подстилающих отложений специализированных массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, или, чаще всего, проявлением субсинхронного угленакпления вулканизма щелочного или кислого состава. Преобразование палеопеплов в условиях агрессивной среды торфяника приводит к выносу и переотложению РЗЭ вблизи тонштейнов с формированием достаточно контрастных аномалий. В ряде случаев эти комплексные аномалии могут представлять промышленный интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16–55–53122 ГФЕН_а и № 16–05–00405А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Середин В.В. О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 320. – № 6. – С. 1446–1450.
2. Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // International Journal of Coal Geology. – 1996. – V. 30. – P. 101–129.
3. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 76. – P. 253–289.
4. Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 67–93.
5. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies / V.V. Seredin, S. Dai, Y. Sun, I.Yu. Chekryzhov // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 31. – P. 1–11.
6. A new type of Nb (Ta)–Zr (Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: possible economic significance and genetic implications / S. Dai, Y. Zhou, M. Zhang, X. Wang, J. Wang, X. Song, Y. Jiang, Y. Luo, Z. Song, Z. Yang, D. Ren // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 83. – P. 55–63.
7. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China / S. Dai, X. Wang, Y. Zhou, J.C. Hower, D. Li, W. Chen, X. Zhu // Chemical Geology. – 2011. – V. 282. – P. 29–44.
8. Гольшмидт В.М., Петерс К. О накоплении редких элементов в каменных углях // Сборник статей по геохимии редких элементов: пер. с нем. – М.: Ред. Горно-топливной и геолого-разведочной литературы, 1938. – С. 41–53.
9. Редкоземельные элементы и скандий в углях Кузбасса / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов, В.М. Советов // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – № 3. – С. 315–326.
10. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, Т.Ю. Усова, В.В. Кяргин, А.А. Булатов, Н.Е. Дубовик. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.
12. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China / S. Dai, Y. Zhou, D. Ren, X. Wang, D. Li, L. Zhao // Science in China Series D: Earth Science. – 2007. – № 50. – P. 678–688.
13. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China / S. Dai, D. Li, C.-L. Chou, L. Zhao, Y. Zhang, D. Ren, Y. Ma, Y. Sun // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 74. – P. 185–202.
14. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – P. 141–153.
15. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – P. 153–169.
16. Середин В.В., Кременецкий А.А., Копнева Л.А. Новый тип гидротермальной иттриевоземельной минерализации в кайнозойских рифтогенных структурах Приморья // Прикладная геохимия. Вып. 7. Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений. Кн. 1. Минералогия и геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2005. – С. 57–77.
17. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 135–148.
18. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. – 538 с.
19. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, A.M. Mezhibor, V.I. Rybalko, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. – 2014. – V. 125. – P. 22–35.
20. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / S. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 3–21.
21. Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal // Organic Geochemistry. Eds. M.H. Engel, S. Macko. – New York: Plenum, 1993. – P. 593–607.
22. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // Geochemistry International. – 2003. – V. 41. – № 7. – P. 711–718.
23. Горький Ю.И. Основные закономерности распространения германия в ископаемых углях (на примере Минусинского бассейна): дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Минск, 1972. – 184 с.
24. Seredin V.V. Major regularities of the REE distribution in coal // Doklady Earth Sciences. – 2001. – V. 377. – P. 250–253.
25. Ylirokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires // Bull. Geol. Soc. Finland. – 1995. – V. 67. – P. 2. – P. 27–38.
26. Rare earth element geochemistry of Late Paleozoic coals in North China / W. Huang, Q. Yang, D. Tang, X. Tang, Z. Zhao // Acta Geologica Sinica. – 2000. – V. 74 (1). – P. 74–83.
27. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbuzov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.
28. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. – М.: ООО «Геоинформ-марк», 2004. – 779 с.
29. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China / S. Dai, T. Li, V.V. Seredin, C.R. Ward, J.C. Hower, Y. Zhou, M. Zhang, X. Song, W. Song, C. Zhao // International Journal of Coal Geology. – 2014a. – V. 121. – P. 53–78.
30. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements / S. Dai, Y. Luo, V.V. Seredin, C.R. Ward, J.C. Hower, L. Zhao, S. Liu, C. Zhao, H. Tian, J. Zou // International Journal of Coal Geology. – 2014b. – V. 122. – P. 110–128.
31. Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China / J. Chen, G. Liu, H. Li, B. Wu // International Journal of Coal Geology. – 2014. – V. 124. – P. 11–35.

Поступила 08.08.2016 г.

Информация об авторах

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ильенок С.С., ассистент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Машенькин В.С., директор отдела горных проектов Чингис Хан Банка.

Юйчжуан Сунь, профессор Совместного инновационного центра угольной эксплуатации Хэбэя Хэбэйского инженерного университета.

Цунлян Жао, доцент Совместного инновационного центра угольной эксплуатации Хэбэя Хэбэйского инженерного университета.

Блохин М.Г., кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Иванов В.В., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией микро- и наноисследований Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Зарубина Н.В., научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

UDK 552.574: 546.65

RARE EARTH ELEMENTS IN THE LATE PALEOZOIC COALS OF NORTH ASIA (SIBERIA, NORTHERN CHINA, MONGOLIA, KAZAKHSTAN)

Sergey I. Arbuzov¹,
siarbuzov@mail.ru

Sergey S. Ilenok¹,
ilenokss@rambler.ru

Valery S. Mashenkin²,
mashenikin@mail.ru

Sun Yuzhuang³,
sun_yz@hotmail.com

Zhao Cunliang³,
cunliang909@163.com

Maksim G. Blokhin⁴,
blokhin@fegi.ru

Vladimir V. Ivanov⁴,
d159327@yandex.ru

Natalya V. Zarubina⁴,
zarubina@fegi.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Chingis Khaan Bank,
15, Chingis Avenue, Ulaanbaatar, 14251, Mongolia.

³ Collaborative Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering,
199, Guangmingnan street, Handan, Hebei, 056038, China.

⁴ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, 100-letie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to determine the conditions of rare earth elements (REEs) accumulation in coals, to design the model of formation and identification of criteria for predicting rare metal mineralization in coal deposits.

The aim of the research is to study and evaluate the content, the patterns of distribution and REEs concentration conditions in coals from different deposits and basins of North Asia.

Research methods: testing coal seams, fields and basins, formed in various geological and geochemical environments; analytical studies by INAA, ICP-MS; processing the results by mathematical statistics methods.

Results. Coals of North Asia are characterized by contents of REEs close to the coal Clark. Higher levels of the REEs content are typical for coals of northern China, Hurengol and Hotgor coalfields in eastern Mongolia and Kurai coalfield in southern Siberia. The individual coal seams or areas of ones enriched by REEs are set within certain basins at peri-background average content of REEs. Mechanism of REEs concentration in coal seams is caused by the peculiarities of nutrition composition of ancient peat accumulation basin with almost synchronously forming volcanism and hydrogeochemistry features of the region. Epigenetic processes lead to redistribution of REEs without impacting significantly their content in fields and coal seams. Formation of anomalies and complex rare metal ores is caused by the presence of specialized arrays of rocks rich in REEs among the underlying sediments or, more often, by almost synchronously forming volcanic alkali or acid compositions together with coal accumulation. Conversion of paleo-ashes in aggressive environment conditions of peat fields results in removal and redeposition of REEs near tonsteins with formation of contrasting anomalies. In some cases, these complex anomalies may be of industrial interest.

Key words:

Coal, North Asia, rare earth elements, average content, distribution patterns, accumulation conditions.

The paper was financially supported by the grants of RFBR 16–55–53122 GFEN_a and 16–05–00405 A

REFERENCES

1. Seredin V.V. O novom tipe redkozemelnogo orudneniya kaynazoyskikh ugleosnykh vpadin [About a new type of REE mineralization of Cenozoic coalbearing basins]. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1991, vol. 320, no. 6, pp. 1446–1450.
2. Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *International Journal of Coal Geology*, 1996, vol. 30, pp. 101–129.
3. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 2008, vol. 76, pp. 253–289.
4. Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 67–93.
5. Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 2013, vol. 31, pp. 1–11.
6. Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D. A new type of Nb(Ta)–Zr(Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: possible economic significance and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*, 2010, vol. 83, pp. 55–63.
7. Dai S., Wang X., Zhou Y., Hower J.C., Li D., Chen W., Zhu X. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China. *Chemical Geology*, 2011, vol. 282, pp. 29–44.
8. Goldshmidt V.M., Peters K. O nakoplenii redkikh elementov v kamennykh uglyakh [On accumulation of trace elements in coals]. *Sbornik statey po Geokhimi redkikh elementov* [Selected papers in Geochemistry of rare elements]. Translated from German. Moscow, Red. Gorno-toplivnoy i geologicheskoy literatury, 1938. pp. 41–53.
9. Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P., Sovetov V.M. Redkozemelnye elementy i skandii v uglyakh Kuzbassa [Rare earth elements and scandium in Kuzbass coal]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1997, no. 3, pp. 315–326.
10. Arbuzov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.Yu., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometallny potentsial ugley Minusinskogo basseyna* [Raremetal potential of the Minusinsk coal basin]. Novosibirsk, SO RAN Press, 2003. 347 p.
11. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, DPrint Publ., 2007. 468 p.
12. Dai S., Zhou Y., Ren D., Wang X., Li D., Zhao L. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China. *Science in China Series D: Earth Science*, 2007, no. 50, pp. 678–688.
13. Dai S., Li D., Chou C.-L., Zhao L., Zhang Y., Ren D., Ma Y., Sun Y. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology*, 2008, vol. 74, pp. 185–202.
14. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39, pp. 141–153.
15. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology*, 2004, vol. 59, pp. 153–169.
16. Seredin V.V., Kremenetskiy A.A., Kopneva L.A. Novy tip gidrotermalnoy itrievoy mineralizatsii v kaynozoykskikh riftogennikh strukturakh Primorya [A new type of hydrothermal itrium-earth mineralization in Cenozoic rift structures of Primorye]. *Prikladnaya geokhimiya*. Vyp. 7. *Mineralogiya, geokhimiya i geneticheskie tipy mestorozhdeniy*. Kn. 1. *Mineralogiya i geokhimiya* [Applied geochemistry. Iss. 7. Mineralogy, geochemistry and genetic types of the deposits. B. 1. Mineralogy and geochemistry]. Moscow, IMGRE Press, 2005. pp. 57–77.
17. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135–148.
18. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Tsennnye elementy-primesi v uglyakh* [Valuable impurity elements in coal]. Ekaterinburg, UrORAN Press, 2006. 538 p.
19. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 125, pp. 22–35.
20. Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21.
21. Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal. *Organic Geochemistry*. Eds. M.H. Engel, S. Macko. New York, Plenum, 1993. pp. 593–607.
22. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochemistry International*, 2003, vol. 41, no. 7, pp. 711–718.
23. Gorkiy Yu.I. *Osnovnye zakonomernosti raspredeleniya germaniya v iskopaemikh uglyakh (na primere Minusinskogo basseyna)*. *Dis. Kand. nauk* [Basic laws of germanium distribution in fossil coals (for example, the Minusinsk basin). Cand. Diss.]. Minsk, 1972. 184 p.
24. Seredin V.V. Major regularities of the REE distribution in coal. *Doklady Earth Sciences*, 2001, vol. 377, pp. 250–253.
25. Ylirokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires. *Bull. Geol. Soc. Finland*, 1995, vol. 67, P. 2, pp. 27–38.
26. Huang W., Yang Q., Tang D., Tang X., Zhao Z. Rare earth element geochemistry of Late Paleozoic coals in North China. *Acta Geologica Sinica*, 2000, vol. 74 (1), pp. 74–83.
27. Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 152, pp. 99–111.
28. Seredin V.V. Metalonost ugley: usloviya formirovaniya i perspektivy osvoeniya [Metalliferous of coals: conditions of formation and development prospects]. *Ugolnaya baza Rossii. T. VI (Svodny, zaklyuchitelnyy)*. *Osnovnye zakonomernosti ugleobrazovaniya i razmeshcheniya ugleosnosti na territorii Rossii* [Base of uranium of Russia. Vol. VI. The main principles of coal formation and location of coalbearing capacity in Russia]. Moscow, Geoinformmark Publ., 2004. 779 p.
29. Dai S., Li T., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhou Y., Zhang M., Song X., Song W., Zhao C. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China. *International Journal of Coal Geology*, 2014a, vol. 121, pp. 53–78.
30. Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Liu S., C. Zhao, Tian H., Zou J. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements. *International Journal of Coal Geology*, 2014b, vol. 122, pp. 110–128.
31. Chen J., Liu G., Li H., Wu B. Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China. *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 124, pp. 11–35.

Received: 8 August 2016.

Information about the authors

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey S. Ilenok, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Valery S. Mashenkin, director, Chingis Khaan Bank.

Sun Yuzhuang, professor, Collaborative Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering.

Zhao Cunliang, associate professor, Collaborative Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering.

Maksim G. Blokhin, Cand. Sc., vice director, Far East Geological Institute FEB RAS.

Vladimir V. Ivanov, Cand. Sc., head of the laboratory, Far East Geological Institute FEB RAS.

Natalya V. Zarubina, researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.